


**FLUORORESIN COATING COMPOSITION**

**Publication number:** JP2202941 (A) **Also published as:**  
**Publication date:** 1990-08-13  **JP2689569 (B2)**  
**Inventor(s):** NISHIHARA AKIRA; YAMASHITA YUKINARI; YOSHIZUMI  
MOTOHIKO; MURAOKA KAZUYOSHI  
**Applicant(s):** MITSUBISHI METAL CORP  
**Classification:**  
- **international:** **C08L27/12; C08K9/06; C08L27/06; C09D127/12; C09D127/16;**  
**C09D127/12; C08K9/00; C08L27/00; C09D127/12; C09D127/16;**  
**C09D127/12; (IPC1-7): C08L27/12; C09D127/16**  
- **European:**  
**Application number:** JP19890020872 19890201  
**Priority number(s):** JP19890020872 19890201

**Abstract of JP 2202941 (A)**

**PURPOSE:** To make it possible to improve the dispersibility of an inorganic pigment and/or a thickener in fluororesin and to give them excellent tinting strength, color development, hiding power, gloss, etc., in a fluororesin coating composition by surface-treating the inorganic pigment and/or the thickener with a fluorosilane compound. **CONSTITUTION:** An inorganic pigment (e.g. titanium oxide) and a thickener (e.g. ultrafine silica powder) are surface-treated with a fluorosilane compound (coating weight of 0.1-20wt.%) of formula I:  $Rf(CH_2)_nY(CH_2)_mSiX_3$  or formula II:  $C_8H_{17}SO_2NR'(CH_2)_3SiX_3$  (wherein Rf is a 1-20C perfluoroalkyl, Y is -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -NR-, -CO<sub>2</sub>-, -CONR-, -S-, -SO<sub>2</sub> or -SO<sub>2</sub>NR-, R is H, a 1-6C alkyl, R' is a 1-6C alkyl, X is Cl, Br, OCR<sub>3</sub> or OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and n and m are each 0-3), and these surface-treated components are added to a fluororesin to obtain a coating composition.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-202941

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月13日

C 08 L 27/12  
C 09 D 127/16

LFR  
PFG

7445-4J  
7445-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フッ素系塗料組成物

⑯ 特 願 平1-20872

⑰ 出 願 平1(1989)2月1日

⑱ 発 明 者 西 原 明 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内  
⑲ 発 明 者 山 下 行 也 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内  
⑲ 発 明 者 吉 住 素 彦 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内  
⑲ 発 明 者 村 岡 和 芳 秋田県秋田市沢島3丁目1番6号 東北化学株式会社秋田工場内  
⑳ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

フッ素系塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. 無機質顔料、粘調剤およびフッ素系樹脂からなる塗料組成物において、無機質顔料と粘調剤の少なくとも一種が、一般式  $R_2(CH_2)_nY(CH_2)_mSiX_3$  (式中、 $R_2$ は $C_{1-20}$ のペルフルオロアルキル基、 $n$ 、 $m$ は0~3の整数、 $Y$ は $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR-$  であって  $R$ はHまたは $C_{1-20}$ のアルキル基、 $X$ はCl、Br、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ を表わす)(I)

で表わされる含フッ素シラン化合物で表面処理されたものであることを特徴とするフッ素系塗料組成物。

2. 一般式  $C_6F_{13}SO_2NR'(CH_2)_3SiX_3$  (式中  $R'$ は $C_{1-20}$ のアルキル基、 $X$ はCl、Br、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ を表わす)(II)で表わされる含フッ素シラン化合物で表面処理された無機質顔料およびまたは塗料用添加剤であることを特徴とする第1請求項のフッ素系塗料

組成物。

3. 無機質顔料の表面が0.1~20重量%の一般式(I)または(II)で表わされる含フッ素シラン化合物で処理されている第1請求項のフッ素系塗料組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は含フッ素シラン化合物で表面処理された無機質顔料及び塗料用添加剤フッ素系樹脂からなる着色力、発色性、インペイ性、光沢及び顔料の沈降防止等に優れた塗料用組成物に関する。

## 〔従来の技術と問題点〕

無機質顔料は表面が親水性であるため、溶剤及び溶剤系樹脂への分散性が悪く、一般に界面活性剤、分散剤等を添加して表面を親油性にして分散効果を高めているが、塗料化の際、せん断応力加わり、これら処理剤が脱着し易いためその機能を十分に発揮していない。特にフッ素系樹脂についてはそれ自体の活性が低いため、無機質顔料が分散しにくく、従来の表面処理剤では効果が小さいので、特に分散性のよい処理剤が用いられている。しかし、従来の処理剤を用いる方法では、無機質顔料表面が改質されないで時間の経過と共に顔料粒子の凝集がおこり分散効果が次第に低下する。

料組成物を提供する。

また本発明は、一般式  $C_8F_{17}SO_2NR'(CH_2)_nSiX_3$  (式中  $R'$  は  $C_1 \sim 4$  のアルキル基、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$  を表わす) (Ⅱ) で表わされる含フッ素シラン化合物で表面処理された無機質顔料および塗料用添加剤とフッ素系樹脂からなることを特徴とするフッ素系塗料組成物を提供する。

本発明は一般式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表わされる含フッ素シラン化合物を用いて無機質顔料及び粘調剤を表面処理する。



〔式中、 $R_2$  は  $C_1 \sim 8$  のペルフルオロアルキル基、 $n$  および  $m$  は  $0 \sim 3$  の整数、 $Y$  は  $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR-$  ( $R$  は  $H$  または  $C_1 \sim 4$  のアルキル基)、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 〕

上記一般式(Ⅰ)で表わされる含フッ素シラン化合物は、 $-SiX_3$  基によって顔料粒子表面ないし粘調剤粒子表面に強固に結合し疎水性のペルフルオロアルキル基  $R_2$  が外側に配向することによって顔

またフッ素系塗料では適当な増粘効果を有する粘度調整剤が少なく、塗装方法等が樹脂の粘度、粘性によって限定される場合が多い。

本発明者らは上記の問題を解決するために、無機顔料および粘調剤の表面にペルフルオロアルキル基を付与することによりそれらの表面活性を低下させて粒子の凝集を妨げ、かつフッ素樹脂への分散性向上を図ることを目的として研究した結果、一般式(Ⅰ)若しくは(Ⅱ)で表わされる含フッ素シラン化合物で無機質顔料および粘調剤の表面を処理することが極めて有効であることを見出した。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明は、一般式  $R_2(CH_2)_nY(CH_2)_mSiX_3$  (式中、 $R_2$  は  $C_1 \sim 8$  のペルフルオロアルキル基、 $n$ 、 $m$  は  $0 \sim 3$  の整数、 $Y$  は  $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR-$  であって  $R$  は  $H$  または  $C_1 \sim 4$  のアルキル基、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$  を表わす) (Ⅰ) で表わされる含フッ素シラン化合物で表面処理された無機質顔料および粘調剤とフッ素系樹脂からなることを特徴とするフッ素系塗

料粒子に優れた分散性を与える。

特に、一般式



〔式中、 $R$  は  $H$  または  $C_1 \sim 4$  のアルキル基、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 〕

で表わされる含フッ素シラン化合物は、ペルフルオロアルキル基 ( $C_8F_{17}$ ) と  $-SiX_3$  基との間にスルホニル基とアルキル基を有することにより、溶剤との相溶性が極めて良く、無機質顔料粒子の表面および粘調剤粒子表面を均一に改質し、さらにペルフルオロアルキル基が均一に外側に配向して優れた分散性を示す。従って、これら顔料、粘調剤を有するフッ素系樹脂塗料は着色力、発色性、隠蔽性、光沢等が格段に向上する。

本発明に用いられる無機質顔料は、酸化チタン、亜鉛華、鉛白等の白色顔料、炭酸カルシウム、シリカ粉、硫酸バリウム、クレー、タルク等の体質顔料、ベンガラ、鉄黒、黄色酸化鉄、オーカー、群青、チタンイエロー、カドミイエロー、カドミレッド、クロムグリーン、黄鉛、コバルトグリー

ン等の有色顔料であり、ほとんどの無機質顔料が含まれる。

また本発明に用いられる粘調剤としては優れた増粘効果を有する超微粒子シリカ粉が好適に用いられる。該粘調剤として例えばアエロジル#200(日本アエロジル㈱製)等が用いられる。

本発明の組成物のフッ素系樹脂は溶剤に溶解する種類が用いられ、テフロンやポリフッ化ビニリデン等のように溶剤に溶解せずまた融点の高いものは使用されない。該フッ素系樹脂として、例えば「ルミフロン」(旭硝子㈱製)、等が用いられる。一方、常温で硬化する樹脂や、焼付けで硬化する樹脂は何れも使用することができる。

本発明に用いられる含フッ素シラン化合物で処理された無機質顔料及び粘調剤の含フッ素シラン化合物の表面処理量は、無機質顔料等に対して0.1~20重量%であり、好ましくは0.1~10重量%である。表面処理量が0.1重量%未満であると表面処理の効果が小さく、また表面処理量が20重量%を超えると、表面処理工程における分散性が不

の添加物を混合して白色塗料組成物を得た。尚、フッ素系樹脂溶液は47.6重量部を添加混練後、残り95.3重量部を硬化剤のイソシアネート13.3重量部と共に加え、15分間攪拌混合した。

配 合 1	重量部
含フッ素シラン処理した酸化チタン	30
フッ素系樹脂溶液(固形分60%) (旭硝子㈱製「ルミフロンLF-200C」)	142.8
キシレン	35.7
メチルイソブチルケトン	107.1
イソシアネート(硬化剤)	13.3

この塗料を隠蔽率試験紙に10mmの厚さに塗布し乾燥して試験片とし、測色計により白色部のL、a、bを測定し、白色度を次式から求めた。白色度 $=100 - \sqrt{(100-L)^2 + a^2 + b^2}$  次に、光沢計により白色部の60°グロス測定し、反射率計により隠蔽率(黒色部の反射率/白色部の反射率)を求めた。さらに酸化チタン30重量部の代りにカーボン1.5重量部を用いた他は配合1と同一の組成の黒色塗料

十分で均一に処理することができない。

本発明に用いられる含フッ素シラン化合物の表面処理方法として、無機質顔料及び粘調剤を予めエタノール等の溶剤に分散して含フッ素シラン化合物を所定量添加して表面処理後、乾燥しても良く、また、塗料を調合する際に含フッ素シラン化合物を添加しても良い。ただし含フッ素シラン化合物を塗料中に添加して用いる場合は、予め無機質顔料を溶剤に分散後、含フッ素シラン化合物を添加して処理し、その後フッ素系樹脂を加えた方が均一に処理できるので好ましい。

#### 【実施例】

##### 実施例 1

酸化チタン 100重量部をヘンシェルミキサーで高速攪拌しながら、含フッ素シラン化合物 $C_6F_{11}SO_2N(C_2H_5)(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$  0.1重量部をアセトン10重量部に溶解した液を滴下混合し、滴下終了後150℃で1時間加熱処理をした後、ジェットミルで粉砕して含フッ素シラン処理酸化チタンを得た。この酸化チタンに、次表(配合1)に示す量

を調合し、上記白色塗料100重量部に対して黒色顔料を30重量部混合して上記白色塗料の着色力を調べた。この結果を第1表に示す。

##### 比較例 1

無処理の酸化チタンを用いた以外は実施例1と同一の配合、処方により白色塗料を製造し、これについて実施例1と同様に白色度、60°グロス、隠蔽率、着色力を調べた。この結果を第1表に示す。

##### 実施例 2

$C_6F_{11}SO_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$  10重量部をエタノール300重量部に溶解した液に酸化チタン100重量部を分散し、実施例1と同様にして含フッ素シラン処理酸化チタンを得た。この酸化チタンを用いて実施例1と同じ配合と処理により白色塗料を製造し、この白色塗料を塗布した試験片について実施例1と同様の試験を行なった。この結果を第1表に示す。

##### 比較例 2

酸化チタンの表面処理剤としてフッ素を含まないシラン化合物 $CH_3CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$ を用いた

他は実施例2と同様に白色塗料を製造し、該白色塗料を塗布した試験片について実施例1と同様の試験を行なった。この結果を第1表に示す。

#### 実施例3

酸化チタン30重量部をトルエン 114.2重量部に分散後、 $C_6F_5SO_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ を6重量部添加して攪拌機で60分間混合した後、フッ素樹脂溶液（旭硝子製「ルミフロンLF100」、固形分50%）171.5重量部を加え、更に60分間混練した後、硬化剤としてメラミン 5.2重量部を加え、15分間攪拌混合して白色塗料を得た。この白色塗料をみがき鋼板に70g/m<sup>2</sup>塗布し、200℃で5分間焼付けを行って試験片とし、実施例1と同様に白色度、60°グロス、隠蔽率、着色力を求めた。この結果を第1表に示す。

#### 実施例4

$C_6F_5CO_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$  5重量部をエタノール300重量部に溶解した液に炭酸カルシウム100重量部を分散した後、60分攪拌混合して濾別、乾燥して含フッ素シラン処理した炭酸カルシウムを得

た。この炭酸カルシウムに、次表(配合2)に示す量の添加物を混合して白色塗料を得た。

配 合 2	重量部
含フッ素シラン処理した炭酸カルシウム	25
酸化チタン	5
トルエン	114.2
フッ素樹脂溶液（固形分50%） （旭硝子製「ルミフロンLF-100」）	171.2
メラミン（硬化剤）	5.2

この塗料を隠蔽率試験紙に塗布して、130℃で40分間焼付けを行って試験片とし、実施例1と同様に白色度、60°グロス、隠蔽率、着色力を求めた。この結果を第1表に示す。

#### 比較例3

表面処理剤としてフッ素を含まないシラン化合物 $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ を用いた以外は実施例4と同様の配合処理により白色塗料を製造し、これについて実施例1と同様の試験を行なった。この結果を第1表に示す。

#### 実施例5～11

第2表に示した無機質顔料を、第2表に示した量の含フッ素シラン化合物を用いて処理した後、該顔料に次表(配合3)に示す量の添加物を混合して塗料組成物を得た。該塗料を、50×150mmのスレート板に150g/m<sup>2</sup>塗布して試験片として測色計により、a、bを求めた。さらに炭酸カルシウムの代わりに酸化チタンを10重量部加えた以外は同様の方法で塗料を製造し、この塗料を塗布した試験片について同様に、L、a、bを求め酸化チタンを加えない場合と加えた場合の色の差ΔEを次式から求めた。 $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$

配 合 3	重量部
含フッ素シラン処理顔料	2
炭酸カルシウム	10
トルエン	50
フッ素樹脂溶液（「ルミフロンLF-100」）	40
イソシアネート（硬化剤）	3.7

次に無処理の無機質顔料を用いた以外は前述と同様の処理により塗料を製造し、この塗料を塗布した試験体について同様に色差ΔE'を求めた。こ

のΔE/ΔE'を白色化率として第2表に示した。一般にΔE/ΔE'（白色化率）が1より小さいほど酸化チタン増量による影響を受け難く着色力が優れている。第2表に示したように、実施例5～11はΔE/ΔE'が1より小さく着色力が高い。一方、比較例の白色化率（ΔE/ΔE'）は1に近く着色力の向上効果は小さい。

#### 実施例12

増粘効果を持つ塗料用添加剤として、超微粒子シリカ粉「アエロジル#200」（日本アエロジル製）の表面を実施例2の含フッ素シラン化合物を用い、実施例1と同様の処理をし、処理剤量3.0重量%の超微粉シリカ粉を調製した。該超微粒子シリカを用い、次表(配合4)に従って塗料組成物を製造した。硬化剤としてイソシアネート2.8重量部を添加して塗料を得た。この塗料について実施例1と同様の試験を行なった。この結果を第1表に示す。

配合 4	重量部
含フッ素シラン処理した超微粒子シリカ粉	2
酸化チタン	10
トルエン	60
低粘度フッ素系樹脂溶液 (「FUMIFLON-F-300」)	30
イソシアネート(硬化剤)	2.8

比較例 6

無処理の超微粒子シリカ粉を用いた以外は実施例12と同様の処理により塗料を製造した。この塗料について実施例12の塗料と比較すると、実施例12の塗料は本比較例のものより白色度で2.3%、60°グロスで3.5%、隠蔽率で8.4%増加していた。

さらに顔料の沈降性を調べるため顔料を遠心分離後、静置して顔料を沈降させたところ、含フッ素シラン化合物処理超微粒子シリカ粉を用いた塗料は回転数 1000rpmで30分間遠心分離を行っても沈殿物をまったく生じなかった。未処理超微粒子シリカ粉を用いた塗料は沈殿物を生じ、含フッ素シラン化合物処理超微粒子シリカ粉が増粘性に優れていることを示した。

第 1 表

	白色度	60°グロス	隠蔽率	着色力注1
実施例 1	88	78	92	125
2	87	77	91	125
3	88	80	—	118
4	75	70	76	108
12	85	75	90	—
比較例 1	84	74	82	100
2	85	75	85	107
3	72	68	72	103
6	84	72	85	—

注1 各実施例、比較例における無処理顔料の着色力を100として表わしている。

第 2 表

実施例	顔料の種類	含フッ素シラン化合物の種類	添加量 (%)	白色化率
5	ベンガラ	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	0.1	0.85
6	ベンガラ	$C_4F_9COO(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	10.0	0.78
7	カドミレッド	$C_4F_9CONH(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	0.1	0.88
8	カドミイエロー	$C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	5.0	0.80
9	クロムグリーン	$C_4F_9SO_2N(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	5.0	0.75
10	コバルトグリーン	$C_4F_9CH_2O(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	5.0	0.83
11	鉄 黒	$C_4F_9SO_2N(C_2H_5)(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	10.0	0.75
比較例 4	ベンガラ	$C_4H_9Si(OCH_3)_2$	0.1	0.98
5	鉄 黒	$CH_3CONH(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	10.0	0.95

〔発明の効果〕

上記実施例、比較例に示されるように、本発明の含フッ素シラン化合物で表面処理された無機質顔料は、白色度或いは着色力、隠蔽力、光沢(60°グロス)に優れている。特にスルホニル基と側鎖にアルキル基をもった(Ⅱ)式で表わされる含フッ素シラン化合物は優れた特性を発揮する。また酸化チタンからなる顔料についてはその使用量を低減し、かつ塗膜性能を高める効果がある。更に従来のフッ素系塗料においては増粘効果を有するものが殆んどなかったが、本発明の塗料は含フッ素シラン化合物で表面処理された超微粒子シリカ粉を含有するので優れた増粘効果を有し、顔料の沈降が防止される。以上のように本発明の塗料組成物は、種々の特性を有し、各種用途に幅広く用いることができる。

特許出願人 三菱金属株式会社

代理人 弁理士 松井政広

(他1名)